

POLYOLEFIN COMPOSITION

Patent Number: JP63033448
Publication date: 1988-02-13
Inventor(s): WAKABAYASHI HIROYUKI; others: 05
Applicant(s): NIPPON DENSO CO LTD; others: 01
Requested Patent: JP63033448
Application Number: JP19860175217 19860725
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L23/02; C08K5/15; C08L23/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:The titled composition suitable as large-sized thin molded articles, air conditioning unit case for automobile, etc., having improved mechanical characteristics and releasability and shortened molding cycle, comprising a polyolefin, vegetable fiber of fibrillated cellulose and a specific amount of a nucleating agent.
CONSTITUTION:The aimed composition comprising (A) a polyolefin (e.g. PP, propylene-ethylene copolymer, etc.), (B) vegetable fiber consisting essentially of fibrillated cellulose (e.g., fiber obtained by opening and fibrillating oil newspaper, waste paper, etc.) and (C) 0.01-5pts.wt. based on 100pts.wt total amounts of the components A+B of a nucleating agent (preferably aluminum monohydroxy-di-p-t-butyl benzoate, dibenzylidene sorbitol, silica, talc, etc.). The component A preferably contains a polyolefinic heat bonding resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-33448

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)2月13日
C 08 L 23/02 LCA A-6609-4J
C 08 K 5/15 CAM
C 08 L 23/02 KET B-6609-4J
//(C 08 L 23/02
1:00) 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン組成物

⑯ 特 願 昭61-175217

⑰ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑱ 発 明 者 若 林 宏 之 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者 加 藤 文 夫 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者 松 原 保 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内
⑱ 発 明 者 鳴 川 喜 代 忠 埼玉県所沢市下富1256番地14
⑱ 発 明 者 島 田 政 吉 埼玉県和光市本町31番地2-1215
⑱ 発 明 者 山 本 登 東京都練馬区早宮1-52番13-101号
⑲ 出 願 人 日本電装株式会社 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
⑲ 出 願 人 東燃石油化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 高石 橋 馬

明 細 書

とを特徴とするポリオレフィン組成物。

1. 発明の名称

ポリオレフィン組成物

2. 特許請求の範囲

(1)(a)ポリオレフィンと、

(b)繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維と、

(c)前記ポリオレフィンと前記植物繊維との合計100重量部に対して、0.01～5重量部の造核剤とを

含有することを特徴とするポリオレフィン組成物。

(2)特許請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン組成物において、前記植物繊維はポリオレフィンと前記植物繊維との合計に対して10～60重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(3)特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィンはポリオレフィン系接着性樹脂を含有するこ

(4)特許請求の範囲第3項に記載のポリオレフィン組成物において、前記ポリオレフィン系接着性樹脂は(a)ポリオレフィンに不飽和カルボン酸またはその誘導体を付加反応させた変性ポリオレフィン、(b)オレフィンと不飽和酸またはその誘導体との共重合体、および(c)オレフィンとビニルエステルとの共重合体の少なくとも1種であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(5)特許請求の範囲第4項に記載のポリオレフィン組成物において、前記変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は0.02～2重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(6)特許請求の範囲第4項に記載のポリオレフィン組成物において、前記オレフィンと不飽和酸またはその誘導体との共重合体中の不飽和酸またはその誘導体の含有量は1～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

(7)特許請求の範囲第4項に記載のポリオレフ

イン組成物において、前記オレフィンとビニルエステルとの共重合体中のビニルエステルの含有量は1～50重量%であることを特徴とするポリオレフィン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を含有するとともに成形サイクルの短縮された成形用ポリオレフィン組成物に関する。

〔従来の技術〕

ポリプロピレン等のポリオレフィンは優れた機械的特性及び成形性を有し、射出成形品、押出し成形品等に広く利用されている。

このようなポリオレフィンの機械的強度を向上させるために種々の充填材や添加剤が添加されている。特に機械的強度、加工性および寸法安定性の改良のために、破砕チップ、バルブ、木粉、もみガラ、故紙等のセルロース系充填材の配合が提案されている。例えば特開昭60-158236号は化学変性ポリオレフィンを含むポリオレフ

イン系樹脂に繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物を開示している。

上記のセルロース系充填材のうち、特に故紙や紙くずは比較的安価な成形用ポリオレフィン組成物を得る充填材として極めて有効である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、セルロース系充填材をポリオレフィンに配合すると、セルロースそのものに結晶化作用がないために射出成形時の成形サイクルがおそくなるという問題がある。また加工性、特に離型性も低下し、これらセルロース系充填材の低コスト材料としてのメリットが十分に発揮されない。

離型時の割れ等の不良対策として、離型剤の塗布頻度を高めたり成形条件を変更したりする方法がとられているが、必ずしも満足のものではなかった。またこれらの方法によれば成形サイクルが一層長くなるという問題も生じた。

従って本発明の目的は、機械的特性及び離型性

が改良されるとともに成形サイクルが短縮された、繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維を含有するポリオレフィン組成物を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはこの目的に鑑み鋭意検討を行った結果、故紙等のセルロース系充填材を含んだポリオレフィン組成物に造核剤を配合することにより、離型性を改良するとともに成形サイクルを短縮することができることを発見し、本発明に想到した。

すなわち、本発明のポリオレフィン組成物は(a)ポリオレフィンと、(b)繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維と、(c)前記ポリオレフィンと前記植物繊維との合計100重量部に対して、0.01～5重量部の造核剤とを含有することを特徴とする。

本発明で用いることのできるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンま

たはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体、もしくはこれらの α -オレフィンの2種以上の共重合体をあげることができる。上記のポリオレフィンのうちでは、ポリプロピレンやプロピレンとエチレンもしくは他の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体等プロピレンを主成分とする重合体が好ましい。またポリオレフィンにはエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などのエラストマーを混合することができる。

なおポリオレフィン自身は無極性であるので、親水性のセルロースを主体とする植物繊維との親和性を増し、強度のある組成物にするために、ポリオレフィン系の接着性樹脂を添加することができる。ポリオレフィン系の接着性樹脂としては、(a)ポリオレフィンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を付加反応させた変性ポリオレフィン、(b)オレフィンと不飽和酸もしくはその誘導体との共重合体、および(c)オレフィンとビニルエステルとの共重合体があげられる。

変性ポリオレフィンの骨格をなすポリオレフィンとしては、前記のポリオレフィンを用いることができる。またポリオレフィンの変性に用いる不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、エンドービスシクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、エンドービスシクロ〔2, 2, 1〕-1, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサシクロ-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸等があげられる。また不飽和カルボン酸の誘導体としては、酸無水物、エステルがあげられ、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、エンドービスシクロ〔2, 2, 1〕-1, 4, 5, 6, 7, 7-ヘキサシクロ-5-ヘプテン-2, 3-無水ジカルボン酸、エンドービスシクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-無水ジカルボン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル

ル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸エステル（モノエステル、ジエステル）等があげられる。

変性ポリオレフィン中の不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量は、ポリオレフィン骨格に対して0.02～2重量%、好ましくは0.05～1重量%である。

ポリオレフィンに不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を付加反応させるには、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸もしくはその誘導体に有機過酸化物等の反応開始剤を添加して予め混合した後、溶融混練することによって得られる。

不飽和酸またはその誘導体、もしくはビニルエステルと共重合するオレフィンとして、種々のものを使用することができるが、エチレンまたはプロピレンが好ましい。エチレンまたはプロピレンと共重合する不飽和酸としては上記のアクリル酸類が好ましく、誘導体としてはその酸無水物が好ましい。またビニルエステルは一般式 $\text{CH}_2=\text{C}$

HOCOR で表され、Rはアルキル基等である。好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等であり、特に酢酸ビニルが好ましい。従って、望ましい共重合体としては、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-ブチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等があげられる。

上記共重合体はランダムまたはブロック共重合体のいずれでもよい。共重合体中の不飽和酸またはその誘導体、もしくはビニルエステルの含有量は共重合体に対して1～50重量%、好ましくは3～40重量%である。

なお以上の通りであるので、本明細書において用語「ポリオレフィン」は、オレフィンの単独重合体、2種以上のオレフィンの共重合体、オレフィン系エラストマー及びポリオレフィン系接枝樹脂を含むもので、一般にオレフィンを主体とする重合体と解すべきである。ポリオレフィン系接枝樹脂は全ポリオレフィンに対して、3～90

重量%であるのが好ましく、特に好ましくは10～30重量%である。

本発明で用いる繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維としては、故紙、紙屑等を十分に解繊し繊維化したものをあげることができる。機械的強度、成形加工性の向上したポリオレフィン組成物を得るためには、セルロースを主体とする植物繊維はポリオレフィンと植物繊維との合計に対して10～60重量%である。10重量%未満では強度、剛性および耐熱性等の点でセルロースによる補強効果が不十分であり、また60重量%を超えると強度的にもろくなり、流動性も悪くなり、実用性に乏しい。好ましい植物繊維の添加量は15～50重量%である。

本発明において離型性の改良と成形サイクルの短縮のために用いる造核剤は、脂肪族モノカルボン酸（カプロン酸、ステアリン酸等）、脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸等）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、桂皮酸、ナフトエ酸等）及び芳香族ジカルボ

ン酸（フタル酸等）等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩、チタン塩、クロム塩等、及びジベンジリデンソルビトール及びその誘導体等である。具体的には、p-tert-ブチル安息香酸のアルミニウム塩、チタン塩及びクロム塩、ジ安息香酸アルミニウム、β-ナフトエ酸ナトリウム、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、グルタル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、フェニル酢酸アルミニウム、桂皮酸ナトリウム等、及びジベンジリデンソルビトール及びその誘導体があり、特に好ましいのはアルミニウムモノヒドロキシジ-p-tert-ブチル安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、ジ-p-メチルベンジリデンソルビトール等である。またシリカ、タルク等の無機物の微粉末も造核剤として好ましい。

これらの造核剤は単独でまたは2種以上混合して使用することができる。造核剤の量はポリオレフィンと植物繊維との合計100重量部に対して

ベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等がある。

チオエステル系酸化防止剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、テトラキス(メチレン-3-ドデシルチオプロピオネート)メタン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。

酸化剤の添加量はポリオレフィン-植物繊維混合物100重量部に対して0.05~5.0重量部、好ましくは0.1~2.0重量部である。

さらに成形品の外装美観の向上のために各種顔料および無機充填剤を配合したり、難燃剤等を配合したりすることができる。

0.01~5重量部の範囲である。0.01重量部未満だと成形サイクルの短縮及び難燃性の向上がなく、5重量部を超えると得られる成形品の機械的強度が低下する。好ましい造核剤の添加量は0.1~5.0重量部である。

また本発明のポリオレフィン組成物には適宜抗酸化剤を添加する。本発明のポリオレフィン組成物に添加しうる抗酸化剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤およびチオエステル系酸化防止剤がある。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)フタン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、n-オクタデシル-β-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ

本発明の組成物は、一軸押出機、二軸押出機、ハンバリミキサーロール、ブラベンダー、ニーダー等の混練機またはヘンシェルミキサー等の混合機を用いて、加熱溶融状態で混練することによって得られるが、セルロース繊維の特徴を十分に発揮させるために、繊維の分散が良好でかつ繊維の破損や炭化を起こさせない方法が望ましい。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

なお、各実施例における試験法は次の通りである。

成形サイクル：射出成形機内に射出してから、成形品を突き出す時に変形が生じなくなるまでの最少時間(秒)を測定し、成形サイクル時間とする。

引張強度 : JIS K7113-71

曲げ弾性率 : JIS K7203-73

アイソット衝撃強さ

: JIS K7110

実施例1~8

ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレン-ランダム共重合体（エチレン含量2%、MFR30）56重量%と、接着性樹脂の変性ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物（酸付加量0.15重量%）14重量%と、あらかじめ細分化した新聞紙30重量%とからなる混合物100重量部に、酸化防止剤としてテトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン0.1重量部、および第1表に示す造核剤を添加し、加熱ミキサー中で解核混練を行った。

解核混練された混合物を冷却粉碎し、造粒品とした。この造粒品を射出成形機により、物性試験片を作成し、物性を測定した。

比較例1～5

造核剤を添加しないかまたは本発明の組成範囲外の量を添加した以外は実施例1と同じ操作を繰り返して試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例9～15

ポリオレフィンとしてプロピレンホモ重合体（MFR20：H-PP）、プロピレン-エチレンブロック共重合体（エチレン含量7.7%、MFR15：B-PP）およびエチレン-プロピレン共重合体ゴム（ムーニー粘度ML₁₊₈（127℃）20；EPR）、接着性樹脂の変性ポリオレフィンとしてプロピレン-エチレンブロック共重合体の無水マレイン酸変性物（酸付加量0.15重量%；CMP）、およびあらかじめ細分化した新聞紙を第2表に示す割合で混合した混合物100重量部に対して、フェノール系酸化防止剤としてテトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン0.1重量部、および造核剤としてアルミニウムモノヒドロキシ-ジ-tert-ブチルベンゾエート1.0重量部を添加し、実施例1と同様にして試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例6～8

第 1 表

NO.	造核剤		成形サイズ φ（mm）	物 性		
	化合物名	重量部		引張強度 （kg/cm ² ）	曲げ弾性率 （kg/cm ² ）	アイソット面膨張度 （%）
1	TBBA	0.01	53	450	26,700	3.0
2	"	0.1	50	455	27,200	2.6
3	"	1.0	45	455	27,400	2.5
4	"	5.0	44	460	28,000	2.1
5	DBS	0.01	54	445	26,400	3.1
6	"	0.1	52	455	26,900	3.1
7	"	1.0	47	450	27,000	2.5
8	"	5.0	47	460	27,200	2.0
9	TBBA	-	57	450	26,400	3.3
10	"	0.005	57	450	26,300	3.3
11	"	6.0	44	455	27,000	1.9
12	DBS	0.005	56	450	26,400	3.2
13	"	6.0	45	460	26,900	1.8

（注） TBBA：アルミニウムモノヒドロキシ-ジ-tert-ブチルベンゾエート
DBA：（1,3）（2,4）ジベンジリデンソルビトール

実施例9～15と同様のポリオレフィンに造核剤を加えない場合についても同様の試験片を作成し、物性を測定した。その結果を第2表に示す。

	NO.	組 成 物 (重量%)					成形 サイクル (秒)	物 性		
		H-PP	B-PP	EPR	CHP	新聞紙		引張強度 (Kg/cm ²)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	アイソット衝撃強度 (Kg・cm/cm)
実 施 例	9	56	—	—	14	30	42	510	32,200	1.1
	10	—	56	—	14	30	44	490	29,300	3.2
	11	44.8	—	11.2	14	30	45	425	18,900	10.5
	12	—	66.5	—	3.5	30	44	455	29,000	3.0
	13	—	46	—	14	40	42	465	32,800	3.1
	14	—	76	—	14	10	42	360	19,500	5.1
	15	—	36	—	14	50	41	451	40,500	3.3
比 較 例	6	70	—	—	—	30	56	395	28,000	1.3
	7	—	70	—	—	30	56	290	27,200	2.6
	8	56	—	—	14	30	58	290	17,500	10.0

〔発明の効果〕

本発明のポリオレフィン組成物は、繊維化されたセルロースを主体とする植物繊維がポリオレフィン系接着性樹脂を介してポリオレフィンに極めて良好に分散し、かつセルロースとポリオレフィンとの接着性が向上したために機械的特性のすぐれた組成物である。このため例えば自動車の空調ユニットケース等の大型薄肉の射出成形品に極めて有効である。また本発明のポリオレフィン組成物は造核剤の添加により結晶化が促進し、成形サイクルが短縮されるとともに離型性も改良されたので、成形用樹脂として極めて有利である。

出願代理人 弁理士 高 石 橋 馬